



BIBLIOTEKA
UNIV. JAGIEL.
CRACOVIEŃSKA

N.F. XX

100348 1883

I

1883.

N^o 12^b.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XX. HEFT 5.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SECHS UND FÜNFZIGSTEN BANDES
FÜNFTE HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

MIT DREI KUPFERTAFELN.



LEIPZIG, 1883.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

Geschlossen am 15. December 1883.

*Preis der beiden Extrahefte No. 8^b und 12^b des Jahrgangs 1883
zusammen M 7.*

ausspricht. Ob dieses an langsameren Schwingungen verhältnissmässig reichere wiedergewekte Phosphoreszenzlicht von kürzerer oder längerer Dauer ist, würde davon abhängen, ob die betreffende Substanz langsamere Schwingungen nur vorübergehend oder aber dauernd auszuführen im Stande ist.

Weitere Ergebnisse der vorstehend beschriebenen Beobachtungsmethoden mögen späterer Mittheilung vorbehalten bleiben.

Erlangen, im October 1883.

VIII. *Ueber das specifische Gewicht des flüssigen Sauerstoffs; von Sigmund von Wroblewski.*

(Im Auszuge mitgetheilt der Paris. Acad. d. Wiss., den 16. Juli 1883.)

(Hierzu Taf. VIII Fig. 1.)

§ 1. Die im Jahre 1877 ausgeführten Versuche von Raoul Pictet gaben die erste Veranlassung zur Berechnung des specifischen Gewichtes des flüssigen Sauerstoffes. In einem an Pictet gerichteten Brief hatte Dumas¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass die Dichtigkeit des festen Sauerstoffes gleich eins und diejenige des flüssigen nicht viel verschieden davon sein könne. Betrachtet man nämlich Sauerstoff und Schwefel als isomorphe Körper, so müssen die Quotienten aus den Atomgewichten in die specifischen Gewichte (oder — wie sie Dumas nennt — „volumes atomiques“) bei beiden Körpern gleich sein. Da bei Schwefel dieser Quotient gleich $32/2 = 16$ ist, so müsse die Dichtigkeit des Sauerstoffes gleich $\frac{16}{16} = 1$ sein.

Darauf glaubte Pictet die Zahlen 0,9883 und 0,9787, die nur wenig von eins verschieden sind, aus seinen Versuchen ableiten zu können. Doch machte Offret²⁾ bald darauf aufmerksam, dass diese Rechnung nicht richtig sein

1) R. Pictet, Ann. de chim. et de phys. (5) 13. p. 197—98. 1878.

2) Offret, Ann. de chim. et de phys. (5) 19. p. 271—283. 1880.

könne, sondern dass sich die Zahl 0,84 als der wahrscheinlichste Werth ergebe.

Leider aber ist auch dieser Zahl kein grosses Vertrauen zu schenken. In dem Apparate von Pictet konnte der flüssige Sauerstoff nur in der durch die verdunstende Kohlensäure abgekühlten kupfernen Röhre sich sammeln. In der in Verbindung mit ihr stehenden eisernen Retorte, die zur Entwicklung des Gases diente und immer auf einer Temperatur von etwa 485°C . gehalten wurde, konnte dagegen keine Verflüssigung eintreten. Die von Offret ausgeführte Berechnung der Dichtigkeit der Flüssigkeit hängt deshalb wesentlich von der Berechnung der zu subtrahirenden, im gasförmigen Zustande gebliebenen Sauerstoffmenge ab, und diese letztere kann nicht exact berechnet werden. Dazu fehlen: erstens die Kenntniss der Gesetze, welche das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz für den Sauerstoff in so grossen Temperaturgrenzen wie $+485$ und -130°C . ergänzen, zweitens die Kenntniss der Temperaturvertheilung und folglich der Dichtigkeitsvertheilung des Gases an der Uebergangsstelle der Röhre, wo der Temperaturwechsel mehr als 600°C . beträgt. Ausserdem kann man nicht mit Sicherheit wissen, bis zu welcher Stelle die Röhre mit der Flüssigkeit gefüllt gewesen ist.

Ein anderer Weg zur Bestimmung der Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes ist neulich von Cailletet und Hautefeuille¹⁾ eingeschlagen worden. Cailletet und Hautefeuille mischten ein Volumen Sauerstoff mit sieben Volumina Kohlensäure, erwärmten das Gemisch auf mehr als 31°C ., um die Ausscheidung der flüssigen Kohlensäure zu verhindern, und brachten es unter sehr hohen Druck. Als nachher die Temperatur in überaus gleichmässiger Weise erniedrigt wurde, verflüssigte sich das Gemisch wie ein einfaches Gas. Da die bei dieser Verflüssigung eintretende Contraction — wie dies aus Versuchen mit anderen Gasen hervorging — nur eine sehr geringe gewesen sein konnte,

1) Cailletet und Hautefeuille, *Compt. rend.* 92. p. 1086—1090. 1881.

so war man im Stande aus der Dichtigkeit der erhaltenen Flüssigkeit und der bekannten Dichtigkeit der Kohlensäure diejenige des Sauerstoffes annähernd zu berechnen. Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	bei 0° C.			bei - 23° C.		
Druck in Atmosphären	200	275	300	200	275	300
Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes im Gemisch	0,58	0,65	0,70	0,84	0,88	0,89

Aus einem unter dem Drucke von 300 Atmosphären ausgeführten Versuche mit einem Gemisch von Sauerstoff und Stickstoffoxydul ergab sich als Dichtigkeit bei 0° C. 0,65 und bei - 23° C. 0,94.

§ 2. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des flüssigen Sauerstoffes diente mein bereits in der Abhandlung „über die Verflüssigung des Sauerstoffes u. s. w.“ beschriebener Apparat.¹⁾ Der Deutlichkeit wegen wird hier in der Fig. 1 die aus der a. a. O. publicirten Abbildung des Apparates entnommene Capillare *q* im vergrößerten Maassstabe wiedergegeben.

Auf diese Capillare ist die Millimetertheilung eingätzt, und sie wurde darauf calibrirt. Ihr Volumen wurde genau ermittelt, ebenso das des Rohres *i*. Während die Füllung mit dem Gase ausgeführt wurde, befand sich das Rohr in einem Wasserbade. Der am unteren Ende des Rohres angesetzte Glashahn²⁾ gestattete es, die Füllung genau unter dem atmosphärischen Drucke auszuführen. Aus dem Barometerstande und der Temperatur des Wasserbades konnte deshalb die in das Rohr eingelassene Gasmenge exact berechnet werden. Die Länge des nach abwärts gebogenen Theiles der Capillare wurde so gewählt, dass, wenn der Sauerstoff verflüssigt wurde, und man mit dem Quecksilber bis zur Biegungsstelle *A* der Capillare kam, der Meniskus des verflüssigten Gases ein paar Centimeter unter dem Kautschukpfropfen *r* stand.

Es ist unmöglich, mit dem Quecksilber so nahe an die

1) v. Wroblewski und Olszewski, Wied. Ann. 20. p. 246. 1883.
2) In der Figur nicht angegeben.

Oberfläche des flüssigen Sauerstoffes zu kommen, dass die Menge des nicht verflüssigten Gases ausser Acht gelassen werden kann. Und da andererseits diese Gasmenge sich ebenso wenig wie bei den Versuchen von Pictet berechnen lässt, so kann die Dichtigkeit des Sauerstoffes aus der zum Versuche genommenen Gasmenge und aus dem Volumen der erhaltenen Flüssigkeit nicht exact berechnet werden. Die Vernachlässigung des nicht verflüssigten Gases würde die Dichtigkeit grösser erscheinen lassen, als sie in Wirklichkeit ist. Man kann sich deshalb dieser Berechnung bedienen, nur um zu sehen, was für Werthe durch die Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes nicht erreicht werden können. Die auf diese Weise ausgeführten Berechnungen der Versuche, von denen gleich unten die Rede sein wird, zeigten, dass diese Dichtigkeit, gemessen unter dem Verflüssigungsdrucke bei der Temperatur von etwa -130° C., kleiner als Eins sein muss, und dass sie sogar nicht den Werth von 0,94 erreicht.

Zur Ermittlung des exacten Werthes habe ich folgende Methode erdacht.

Es sei Q_1 die zum Versuche genommene Sauerstoffmenge. Wird sie bei -130° C. verflüssigt und ist das Quecksilber in der Capillare bis zur Stelle A gekommen, so hat man:

$$(1) \quad Q_1 = v_1 d_1 + q_1,$$

wo v_1 und d_1 Volumen und Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes und q_1 die nicht verflüssigte Sauerstoffmenge bedeuten. Die Dimensionen der Röhre sind so gewählt worden, dass q_1 im Vergleiche zu $v_1 d_1$ sehr klein ist.

Füllt man jetzt das Rohr mit Kohlensäure oder mit Stickstoffoxydul und verflüssigt man dieses Gas bei 0° (wobei man mit dem Quecksilber wieder bis zur Stelle A kommt), so hat man für das genommene Gas:

$$(2) \quad Q_2 = v_2 d_2 + q_2,$$

wo ganz analog Q_2 die zum Versuche genommene Gasmenge, v_2 und d_2 Volumen und Dichtigkeit der erhaltenen Flüssigkeit und q_2 die nicht verflüssigte Gasmenge bedeuten.

Wird (1) durch (2) dividirt und alles nach d_1 aufgelöst, so erhält man für die Dichtigkeit des Sauerstoffes:

$$(3) \quad d_1 = d_2 \frac{\nu_2 Q_1}{\nu_1 Q_2} + \frac{q_2 Q_1 - q_1 Q_2}{\nu_1 Q_2}.$$

Da die Verflüssigungsdrucke des Sauerstoffes bei -130 und die der Kohlensäure oder des Stickstoffoxyduls bei 0° nicht viel voneinander verschieden sind, so ist es nicht schwer, zu erkennen, dass das Glied $(q_2 Q_1 - q_1 Q_2) / \nu_1 Q_2$ nur sehr wenig von der Null verschieden ist und vernachlässigt werden kann.

Die Methode gestattet deshalb, mit Hülfe der Gleichung:

$$(3_a) \quad d_1 = d_2 \frac{\nu_2 Q_1}{\nu_1 Q_2}$$

die Dichtigkeit des Sauerstoffes mit grosser Annäherung zu bestimmen, wenn die Gasmengen und die Dimensionen der Capillare passend gewählt worden sind. Es ist nur exacte Kenntniss der Dichtigkeit des zu Hülfe genommenen Gases erforderlich.

Für Kohlensäure und Stickstoffoxydul können die im Laboratorium von Bunsen mit grosser Sorgfalt durch Andréeff¹⁾ ermittelten Zahlen benutzt werden. Andréeff fand die Dichtigkeit der Kohlensäure bei 0° und unter dem Verflüssigungsdrucke gleich 0,9471 und diejenige des Stickstoffoxyduls gleich 0,9370, wobei die Dichtigkeit des Wassers bei 4° C. gleich Eins gesetzt wurde.

Zur Prüfung der Methode habe ich die Dichtigkeit des bereits im flüssigen Zustande aus England bezogenen Stickstoffoxyduls durch Vergleich mit der Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure bestimmt. Ich fand sie gleich 0,9434, woraus zu ersehen ist, in wie weit die Methode zuverlässige Werthe liefert.

§ 3. Zu den Beobachtungen wurden zwei Röhren benutzt. Das ganze Volumen V der ersten Röhre, gemessen bei $22,75^\circ$ C. betrug 202,55 ccm, das Volumen R eines Centimeters der Capillare 0,051793 ccm. Bei der zweiten Röhre war V bei $23,44^\circ$ C. gleich 198,27 ccm und R 0,05282 ccm.

Die Berechnung der Versuche geschah mit Hülfe der folgenden zwei Gleichungen:

1) Andréeff, Lieb. Ann. 110. p. 1—16. 1859, auch Ann. de chim. et de phys. (3) 56. p. 317—333. 1859.

$$(4) \quad d = \frac{V(1 + \beta \Theta') S \cdot 0,001\,293 \cdot P}{v R (1 + \beta \Theta'') (1 + \alpha \Theta') 76},$$

wo V und R die bereits angegebene Bedeutung haben und v die abgelesene Länge der Flüssigkeitssäule in cm
 β den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Glases
 $= 0,000\,0255$,

α den Ausdehnungscoefficienten des Gases $= 0,00366$
 (aus Bunsen's Tabellen in „Gasometrische Methoden“),

Θ' und P Temperatur und Druck — der letztere in Centimetern Quecksilber —, bei welchen die Röhre mit dem Gase gefüllt worden ist,

Θ'' die Temperatur, bei welcher die Verflüssigung des Gases stattfindet (für den Sauerstoff — 130° C.),

S das specifische auf Luft als Einheit bezogene Gewicht des Gases,

d die gesuchte Dichtigkeit

bedeuten. Diese Formel erhält man, indem man die in der Gl. (1) oder (2) angegebenen Grössen auf bekannte Weise ausdrückt, q gleich 0 setzt und die Gleichung nach d auflöst. Sie gestattet also, den Werth zu berechnen, welcher durch die Dichtigkeit des Sauerstoffes nicht erreicht wird.

Die zweite Formel ist:

$$(5) \quad d_1 = d_2 \frac{\nu_2 (1 + \beta \Theta'_1) (1 + \alpha \Theta'_2) S_1 P_1}{\nu_1 (1 + \beta \Theta'_2) (1 + \beta \Theta''_1) (1 + \alpha \Theta'_1) S_2 P_2},$$

wo die mit dem Index Eins versehenen Buchstaben sich auf den Sauerstoff, diejenigen mit dem Index Zwei auf die Kohlensäure beziehen und dieselbe Bedeutung wie in der Gl. (4) haben. Diese Formel ist nichts weiter als die Gl. (3^a) und liefert die gesuchte Dichtigkeit des Sauerstoffes.

Bei der Bestimmung der Länge der Flüssigkeitssäule wurde jedesmal die Meniskushöhe ermittelt und $\frac{1}{3}$ dieser Höhe zu der am tiefsten Orte abgelesenen Länge zugezählt.

Bei den Versuchen mit der Kohlensäure wurde der nach abwärts gebogene Schenkel der Capillare bis zur Biegungsstelle A in einem Gemisch von Eis und Wasser gehalten, durch welches beständig ein Luftstrom ging. Es wurde genau darauf geachtet, dass keine Kohlensäure zwischen dem Quecksilber und dem horizontalen Theile der Capillare zurückblieb.

Versuche mit der ersten Röhre.

Kohlensäure.

Erste Füllung (I) Zweite Füllung (II)

 $\Theta' = 13,78^\circ \text{ C.}$ $17,31^\circ \text{ C.}$ $P = 74,18 \text{ cm}$ $74,64 \text{ cm}$ $\nu = 7,263 \text{ cm}$ $7,16 \text{ cm}$

Sauerstoff.

 $\Theta' = 19,31^\circ \text{ C.}$ $P = 74,34 \text{ cm.}$

Erster Versuch.

 ν erste Ablesung $5,413 \text{ cm}$ zweite Ablesung $5,406 \text{ cm}$ d nach der Gl. (4) aus der ersten Abl. $0,9471$ " " zweiten " $0,9484$ d nach der Gl. (5) aus der ersten Abl. und I $0,9065$ " " zweiten " " I $0,9077$ " " ersten " " II $0,8989$ " " zweiten " " II $0,9000$

Zweiter Versuch.

 ν erste Ablesung $5,493 \text{ cm}$ zweite Ablesung $5,45 \text{ cm}$ d nach der Gl. (4) aus der ersten Abl. $0,9334$ " " zweiten " $0,9407$ d nach der Gl. (5) aus der ersten Abl. und I $0,8933$ " " zweiten " " I $0,9004$ " " ersten " " II $0,8858$ " " zweiten " " II $0,893$

Versuche mit der zweiten Röhre.

Kohlensäure

Sauerstoff

 $\Theta' = 22,02^\circ \text{ C.}$ $22,55^\circ \text{ C.}$ $P = 74,46 \text{ cm}$ $74,49 \text{ cm}$ $\nu = 6,577 \text{ cm}$ $5,00 \text{ cm}$ d nach der Gl. (4) $0,9756$ nach der Gl. (5) $0,9024$

Die Capillare ist etwas verkürzt worden.

Kohlensäure.

Erste Füllung (III)

Zweite Füllung (IV)

 $\Theta' = 20,44^\circ \text{ C.}$ $19,44^\circ \text{ C.}$ $P = 72,99 \text{ cm}$ $74,89 \text{ cm}$ ν erste Abl. $6,46 \text{ cm}$ $6,68 \text{ cm}$ ν zweite " $6,48 \text{ cm}$

Sauerstoff.

 $\Theta' = 19,12^\circ \text{ C.}$ $P = 73,22 \text{ cm}$ $\nu = 5 \text{ cm}$ d nach der Gl. (4) $0,970$ d nach der Gl. (5) aus der ersten Abl. von III $0,8944$ " " zweiten " " III $0,897$ d nach der Gl. (5) aus IV $0,8983$.

Stellt man alle Werthe zusammen, so hat man für die Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes aus den Versuchen:

mit der ersten Röhre	mit der zweiten Röhre vor und nach der Verkürzung	
0,9065	0,9024	0,8944
0,9077	—	0,897
0,8989	—	0,8987
0,9000	—	—
0,8933	—	—
0,9004	—	—
0,8858	—	—
0,893	—	—
im Mittel 0,8983	0,9024	0,8967
Gesamtmittel 0,899		

Es bleibt noch nachzusehen, in wie weit dieser Werth durch die Vernachlässigung des zweiten Gliedes auf der rechten Seite der Gl. (3) beeinflusst wird. Zu diesem Zwecke habe ich dieses Glied für den mit der zweiten Röhre noch vor der Verkürzung der Capillare ausgeführten Versuch berechnet.

Die zum Versuche genommene Menge Kohlensäure war 179,8 ccm bei 0° und 76 cm Quecksilberdruck oder 0,35547 g, diejenige des Sauerstoffes 179,54 ccm oder 0,25667 g. d_1 war 0,9024.

Das Volumen von 6,577 cm der Capillare reducirt auf die Temperatur des Versuches war gleich 0,3472 ccm, folglich war 0,32879 g das Gewicht der flüssigen, und 0,02668 g das der gasförmigen Kohlensäure.

Da das Volumen des flüssigen Sauerstoffes 0,26308 ccm betrug, so enthielt die Capillare — wenn man für diese Correction den soeben angeführten Werth von d benutzt — 0,2374 g Flüssigkeit und 0,01927 g Gas.

Daraus ergibt sich:

$$\frac{q_2 Q_1 - q_1 Q_2}{v_1 Q_2} = \frac{0,02668 \times 0,25667 - 0,01927 \times 0,35547}{0,26308 \times 0,35547} = -0,000\,019.$$

Der wahrscheinlichste Werth des specifischen Gewichtes des flüssigen Sauerstoffes, gemessen bei der Temperatur von etwa — 130° C. und unter dem Verflüssigungsdrucke ist mithin 0,899.

Zum Schluss erlaube ich mir noch zwei Bemerkungen.

Der für die Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes erhaltene Werth schliesst durchaus nicht die Richtigkeit der Ansichten von Dumas aus. Der berühmte Chemiker bemerkt mit Recht in einem Zusatz¹⁾ zu meiner in den Comptes Rendus publicirten Note, dass die Gase im flüssigen Zustande sehr grosse Ausdehnungscoëfficienten haben, und dass dem zu Folge, wenn es möglich wäre, den Sauerstoff noch weiter abzukühlen, seine Dichtigkeit immer mehr gegen Eins convergiren würde. Uebrigens — meint Hr. Dumas — entspricht der gefundene Werth einem Molecularvolumen des Sauerstoffes, welcher sich von demjenigen des Schwefels nicht weiter entfernt, als die meisten Molecularvolumina der einfachen Körper von einer und derselben Gruppe voneinander abweichen.

Die zweite Bemerkung bezieht sich auf Versuche Pictet's.

Gleich nach der Publication der ersten Note vom 16. April d. J.²⁾ erhielt ich mehrere Anfragen, ob nicht ein Druckfehler in den dort publicirten Verflüssigungsdrucken vorliege; so verschieden sind diese Zahlen von denjenigen, welche Pictet aus seinen Versuchen abgeleitet hat. Den Versuchen Pictet's zu Folge wäre die Dampfspannung des flüssigen Sauerstoffes bei -130° C. gleich 273 Atmosphären und bei -140° C. gleich 252 Atmosphären.³⁾

Um diese Frage zu beantworten, muss zuerst gefragt werden, ob Pictet wirklich bei seinen Versuchen die von ihm angegebenen Temperaturen gehabt hat. Eine directe Antwort darauf ist — wie dies bereits an einem anderen Orte⁴⁾ bemerkt worden — unmöglich. Ich habe aber versucht, mir eine Vorstellung davon auf indirectem Wege zu verschaffen. Man kann nämlich, wenn man sich der Beobachtungen am Aethylen, die ich noch nicht publicirt habe bedient, die Pictet'schen Temperaturen mit Hülfe des

1) Dumas, Compt. rend. **97**. p. 168. 1883.

2) v. Wroblewski und Olzewski, Compt. rend. **96**. p. 1140. 1883.

3) Pictet l. c. p. 210.

4) v. Wroblewski und Olszewski, Wied. Ann. **20**. p. 255. 1883.

Satzes von den correspondirenden Temperaturen¹⁾ annähernd berechnen. Andererseits kann man in die Temperaturgleichung Pictet's einige wahrscheinlichere Werthe für die darin vorkommenden Constanten einführen. Beide Wege führen zu dem Resultate, dass Pictet bei seinen Versuchen in dem abgekühlten Theil des Apparates eine Temperatur zwischen -120 und -130° C. gehabt hat.

Wenn man jetzt berücksichtigt, dass die kritische Temperatur des Sauerstoffes — so weit ich²⁾ sie bis jetzt bestimmen konnte — etwa -113° C. und der dieser Temperatur entsprechende kritische Druck nur etwa 50 Atmosphären betragen, so unterliegt es keinem Zweifel, dass jedesmal zu Anfang der Pictet'schen Versuche, als der Druck noch 470 Atmosphären betrug, der Sauerstoff in dem abgekühlten Theil des Apparates im flüssigen Zustande sich befand.

Die Kenntniss der Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes gestattet jetzt, die Berechnung Offret's in umgekehrter Richtung auszuführen. Diese Berechnung ist zwar nicht streng richtig, sie gestattet aber doch eine annähernde Controle. Im Apparate von Pictet befanden sich 274,12 g Sauerstoff. Das Volumen der abgekühlten Röhre betrug nach der Annahme Offret's 45,5 ccm, dasjenige der erhitzten Retorte 967,5 ccm. Füllt man die Röhre mit dem Sauerstoff von der Dichtigkeit 0,899, so bleiben noch für den Inhalt der Retorte 233,2 g Sauerstoff, die bei der Temperatur von 485° C. — die Gültigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes vorausgesetzt — den Druck von 467,9 Atmosphären ausüben können. Pictet beobachtete 470 Atmosphären.

Bis so weit also wären alle aus den Versuchen von Pictet gezogenen Consequenzen richtig. Hätte Pictet zu seinen fünf Versuchen nicht immer eine und dieselbe Menge Sauerstoff genommen, die für seinen Apparat offenbar viel zu gross war, so hätte er auch niedrigere Drucke beobachten können. Leider ist bei den Pictet'schen Versuchen von

1) Groshans. Pogg. Ann. 78. p. 112. 1849.

2) v. Wroblewski. Compt. rend. 97. p. 309—310. 1883.

dem Augenblicke an, wo der Hahn des Apparates zum ersten mal geöffnet wird, jede weitere Berechnung unmöglich und ich muss desshalb die von ihm im Bezug auf die Dampfspannung des flüssigen Sauerstoffes gezogene Consequenz, welche im grellsten Widerspruche mit den direct beobachteten Thatsachen steht, als unrichtig bezeichnen.

Physik. Inst. d. Univ. Krakau.

IX. Ueber die innere Ausdehnungsarbeit von Flüssigkeitsgemischen im Vergleich zu derjenigen ihrer Bestandtheile; von Joseph Drecker.

(Hierzu Taf. VIII Fig. 2—7.)

Dass abweichend von dem Verhalten der Metalllegirungen die specifische Wärme eines Flüssigkeitsgemisches nicht allgemein gleich ist der aus den Bestandtheilen berechneten mittleren specifischen Wärme, ist durch die Arbeiten von Bussy und Buignet¹⁾, Dupré und Page²⁾ und Schüller³⁾ nachgewiesen worden. Am ausgedehntesten sind die Versuche, welche Schüller angestellt hat; er untersuchte Gemische der drei letzten Flüssigkeiten. Bei allen Gemischen, welche Alkohol enthielten, zeigte sich die beobachtete specifische Wärme grösser als die aus den Bestandtheilen berechnete, während die Differenzen zwischen beobachteter und berechneter specifischer Wärme bei den Mischungen Chloroform-Schwefelkohlenstoff, Chloroform-Benzin und Schwefelkohlenstoff-Benzin so klein waren, dass sie vollständig innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler lagen.

Hält man an dem Clausius'schen Satze von der Constanz der wahren Wärmecapacität eines Körpers fest, so muss man schliessen, dass bei Alkoholgemischen die bei der Tem-

1) Bussy et Buignet, Compt. rend. **64.** p. 330. 1867.

2) Dupré et Page, Phil. Trans. 1869. p. 591.

3) Schüller, Pogg. Ann. Ergbd. **5.** p. 116 u. 192. 1871.